

宏观长 Ag_2S 纳米线簇的制备及其 温度电导特性和光电导特性*

董占民¹⁾ 孙红三²⁾ 许佳¹⁾ 李一¹⁾ 孙家林¹⁾†

1) (清华大学物理系, 北京 100084)

2) (清华大学建筑学院, 北京 100084)

(2010年9月21日收到; 2010年10月26日收到修改稿)

以固态离子学方法制备的宏观长银(Ag)纳米线簇为基础,采用气-固反应法制备出宏观长硫化银(Ag_2S)纳米线簇.利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、能量色散谱(EDS)和X射线光电子能谱(XPS)等手段对样品形貌和成分进行表征.将厘米长的 Ag_2S 纳米线簇两端涂敷金胶作为电极,并与外电路连接.在不同温度或采用不同波长的光束辐照下,测试了样品的输运性质.无光照时,在144—380 K的温度范围内,样品的电导随温度上升而非线性增大.室温下, Ag_2S 纳米线簇在532 nm或1064 nm波长的激光辐照下均具有敏感的正光电导效应.研究结果展示了 Ag_2S 纳米线是制备纳米温度传感器和纳米光电传感器的理想材料.

关键词: 硫化银纳米线, 温度电导, 光电导

PACS: 73.50.Pz, 73.63.-b, 73.63.Nm, 81.07.Gf

1. 引言

众所周知,金属硫化物具有许多优异的物理化学性能,并被广泛应用于催化、传感、光电子学等重要领域^[1-6].其中硫化银(Ag_2S)以其易于合成和具有独特的半导体光电导性质而受到人们的普遍关注.室温下, Ag_2S 是带隙为1.0 eV的窄能隙半导体材料^[3],主要应用在光伏电池^[4]、红外感光材料^[5]、发光器件^[6]等方面.此外, Ag_2S 还是典型的电子-离子混合导电型半导体材料,室温下它既可以传导电子,同时也可以传导银离子(Ag^+)^[7].

近年来,国内外已报道多种 Ag_2S 纳米材料的制备工艺.其中包括声化学方法^[8]、气-固反应法^[9]、化学沉积法^[10,11]、还原反应法^[12,13]等.成功制备 Ag_2S 纳米线的典型的工作有:香港科技大学的气-固反应合成法^[9],他们将纯净的银箔作为电极放置于NaOH水溶液中进行氧化,再将表面被氧化的银箔放入反应室,把反应室抽成真空后注入 H_2S 和 O_2 并将温度从室温升至40℃,反应一定时间后银箔表

面可生长出 Ag_2S 纳米线;浙江大学的声化学合成方法^[8],即将巯基乙酸加入硝酸银水溶液中,在室温以及高强度超声波作用下进行反应,再将获得的产品进行洗涤、离心和干燥,最后得到硫化银纳米线;清华大学采用胺辅助溶剂热法制备出了超长 Ag_2S 纳米线并研究测试了其光电特性^[14],指出在254 nm紫外激光的照射下,硫化银纳米线有着极快的响应速度,并提出将其作为光开关和室温下氧传感器的设想.

综上所述, Ag_2S 纳米线是制备纳米光电器件、传感元件和光电池的理想材料,对它的制备工艺、温度-电导特性以及光电导性能的深入研究具有重要科学意义和广阔应用前景.

2. 样品制备

首先选取一簇利用固态离子学方法制备的有序排列的宏观长Ag纳米线^[15]并将其放置于气固反应室内,通过控温装置使Ag纳米线样品保持在恒定的反应温度下.在与反应室相连接的蒸发室内对

* 国家自然科学基金(批准号:10711120167)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: jlsun@tsinghua.edu.cn

硫粉进行加热使其蒸发,并将蒸发得到的硫蒸气导入放置有 Ag 纳米线的反应室中,在拟定的反应温度下,使硫蒸气与银纳米线充分接触发生硫化反应,同时采用外接电路监控 Ag 纳米线在整个硫化过程中的电阻阻值变化从而判定其硫化程度.在达到 Ag 纳米线全部被硫化时停止通入硫蒸气,保持密闭容器中的硫蒸气与纳米线的接触直至温度下降至室温,完成硫化过程.

初始时,Ag 纳米线簇的电阻为 $10^1 \Omega$ 量级,随着硫化过程的延续,Ag 纳米线外侧包裹的硫化银壳层不断变厚,而中间的银芯部分的直径逐渐变小, Ag_2S 壳层和内部 Ag 芯的并联电阻阻值会缓慢升高直至 $10^2 \Omega$ 量级;再经过进一步硫化,并联电路中 Ag_2S 壳层的电导贡献成为主体,内部的 Ag 芯会出现局部断裂现象,此时 Ag 芯的电子电流可以忽略,但 Ag 芯作为 Ag_2S 壳层这种离子导电材料的离子源会促使 Ag_2S 壳层具有较大的离子电流,此时观察电阻阻值瞬间跳跃至 $10^6 \Omega$ 量级;至硫化结束时,纳米线簇的电阻阻值可达到 $10^8 \Omega$ 量级,此时纳米线主要由半导体 Ag_2S 成分构成,而金属 Ag 的成分可以忽略.

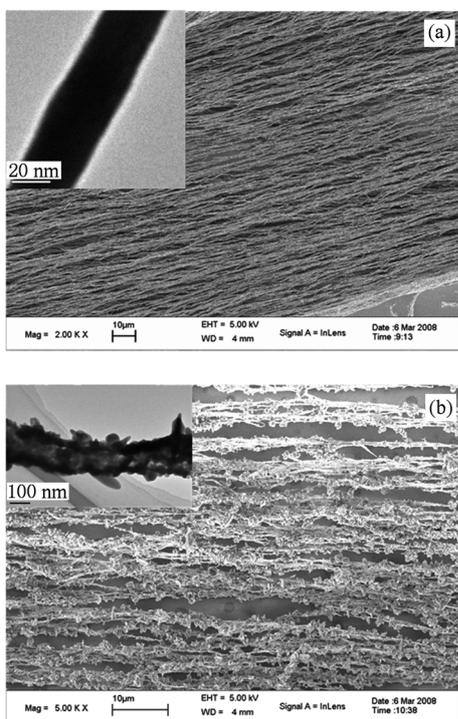


图1 硫化后的 Ag 纳米线电子显微镜表征 (a) 80 °C 下充分硫化的 Ag 纳米线簇的 SEM 图像和超声分散后的单根纳米线的 TEM 图像(插图);(b) 200 °C 下充分硫化的 Ag 纳米线簇的 SEM 图像和超声分散后的单根纳米线的 TEM 图像(插图)

3. 样品表征

采用气-固反应法制备 Ag_2S 纳米线时,不同的反应温度会直接影响到样品的硫化效果和表面形貌.图 1(a)和(b)依次分别为 80 °C 和 200 °C 不同温度条件下硫化后的 Ag 纳米线扫描电子显微镜 (SEM) 表征结果,对应的插图分别为该样品经过超声分散后的单根纳米线的透射电子显微镜 (TEM) 图像.从 SEM 图上可以看出硫化后的纳米线仍保持着 Ag 纳米线原始的有序排列. SEM 和 TEM 图像都能够清楚地显示出,经 80 °C 条件下硫化后的 Ag 纳米线表面明显比 200 °C 条件下硫化后的 Ag 纳米线表面光滑而平整,200 °C 条件下硫化的 Ag 纳米线表面形成很多刺状或鳞片状的结构,形成所谓的“狼牙棒”状形貌严重破坏了原始 Ag 纳米线的表面结构,这种现象随着时间的推移会更加明显.分析认为,高温条件下,快速的气-固反应使 Ag_2S 在某些位置过度结晶而导致在纳米线表面外延生长 Ag_2S 纳米结构的现象.图 2(a)的透射电子显微镜能量色散谱 (EDS) 分析结果证实硫化过后的纳米线中存在硫元素和银元素,其中谱图上显示的铜元素和碳元素分别来自 TEM 专用的铜质电镜微栅和微栅上覆盖的碳膜.图 2(b)采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对样品中硫元素的价态进行了分析,结果显示硫元素的 $2p$ 电子窄谱峰位所对应的束缚能为 161.35 eV,与文献[16]中 Ag_2S 的相关数据符合.至此,实验结果证实我们成功制备出宏观长 Ag_2S 纳米线.

4. 物性测量及分析

4.1. 温度-电导特性

取一簇长约 1.5 cm 的 Ag_2S 纳米线,纳米线簇的横截面直径约为 0.6 mm.两端采用金胶电极与外电路连接.将样品置于可变温的真空腔内测定其伏安特性随温度的变化规律.图 3(a)是采用 Keithley 2400 型测量源表记录的样品在 144—380 K 温度范围内和 0—20 V 偏置电压区间的伏安特性.图 3(b)是不同温度下,样品在最大偏压 20 V 时所通过的电流强度.可以看出, Ag_2S 纳米线的电导率随温度上升而显著增大,且二者呈非线性关系,在所测试的温度区间内 Ag_2S 纳米线簇的电阻阻值由 $10^{12} \Omega$ 减

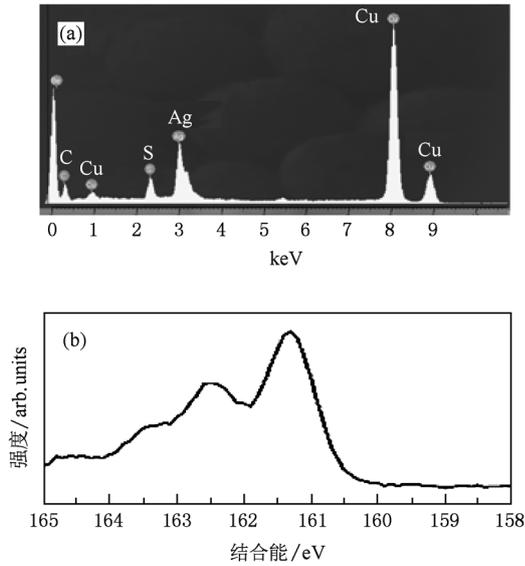


图2 银纳米线在 80℃下充分硫化后的成分分析 (a) EDS; (b) S 2p XPS

小到 $10^8 \Omega$. 关于 Ag_2S 纳米线温度-电导特性的机理我们作如下分析: Ag_2S 既属于窄能隙(1.0 eV)半导体材料,又属于典型的离子导电材料,它具有电子-离子混合导电特性^[7]. 在 450 K 温度时,它会由 α 相到 β 相的相变过程^[17,18]. 室温下, Ag_2S 处在 α 相时,硫离子的亚点阵为扭曲的体心立方(bcc)结构^[19]. 无论是 α 相还是 β 相,我们都可以将 Ag_2S 的晶体结构看作由不动的硫离子和可移动的银离子两套亚点阵组成. 理论计算指出对于 α 相的 Ag_2S , 其中处于不同格点位置的银离子的活化能分别为 0.212, 0.318, 0.461 和 0.668 eV^[20]. 低温下,银离子的活化能会更高些,它在被周围势场束缚的同时也会束缚着周围的电子,此时 Ag_2S 内部的载流子数目较少,电导率较低. 但随着温度的升高,银离子的活化能不断降低. 在外电场作用下,带正电荷的银离子在晶格内脱离势场的束缚而沿离子通道向阴极移动,同时解束缚的自由电子也会在外电场作用下向阳极移动,在 Ag_2S 半导体纳米线内部形成电子-离子混合电流,正是由于银离子的可移动性造成了 Ag_2S 半导体内部电荷产生动态分布. 随着温度升高, Ag_2S 半导体内部载流子的复合(包括电子和空穴以及电子和 Ag 离子的复合)概率也会降低. 基于上述原由, Ag_2S 纳米线的温度-电导特性更加显著,电导率与温度之间呈明显的非线性关系.

4.2. 光电导特性

为了避免 Ag_2S 纳米线与金属电极之间所形成

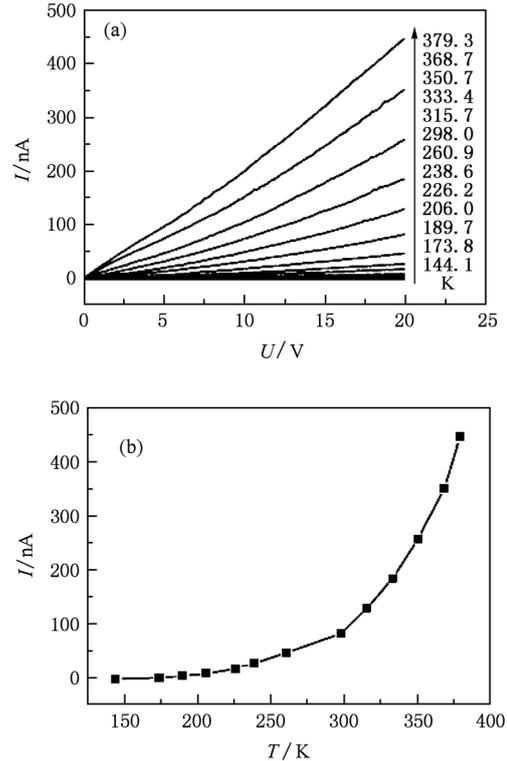


图3 (a) 不同温度下 Ag_2S 纳米线簇的伏安特性曲线; (b) 20 V 偏压下电流强度与温度的关系

的肖特基结对 Ag_2S 纳米线的光电导特性的实验测量结果产生直接影响,我们选取长度约 1 cm(远大于光斑尺度)、截面直径约为 0.4 μm 的 Ag_2S 纳米线簇并将其两端分别用金胶固定好. 电极之所以采用金胶而不采用银胶,是因为 Ag_2S 纳米线在室温下可传导银离子,这样如果使用银电极将会使纳米线内部同时存在电子电导和较强的离子电导,情况比较复杂,从而影响对 Ag_2S 纳米线的光电导特性的分析. 实验过程中,我们使用光子能量大于 Ag_2S 能隙(1.0 eV)的激光束来辐照 Ag_2S 纳米线样品上的远离电极的中间区域,在室温下通过 Keithley 2400 型测量源表测试 Ag_2S 纳米线簇的光电导性质. 为了对比 Ag_2S 纳米线在可见光和红外光谱区域的光电导响应特性,我们分别采用波长为 532 nm(光斑直径约 2 mm)和波长为 1064 nm(光斑直径约 1.6 mm)连续输出的半导体激光照射 Ag_2S 纳米线样品,并在光源与样品之间的光路中加入电控光闸来人为控制光路的通断时间. 在 20 V 偏压下测量其光路在通(Light on)和断(Light off)两种情形时的光电流响应曲线.

图 4(a) 记录在 20 V 偏压下,采用 170 mW 的

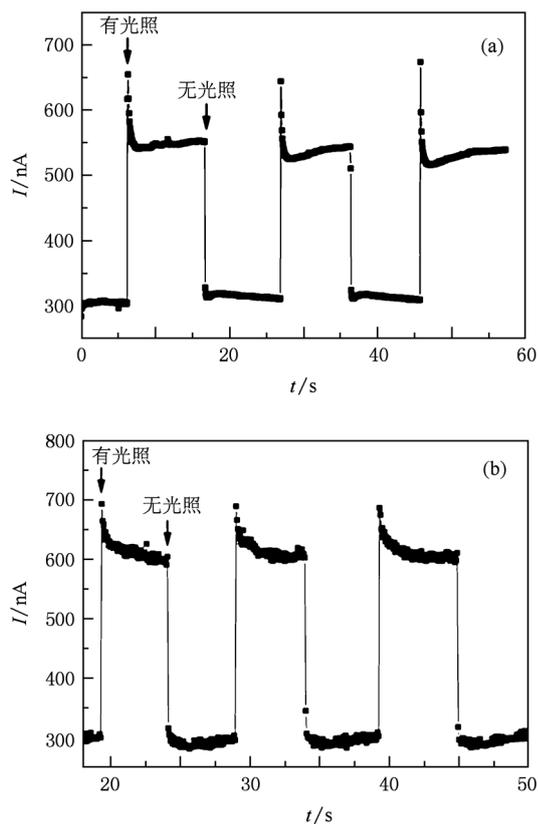


图4 (a) 20V 偏压下光电流响应曲线(170 mW, 532 nm); (b) 20V 偏压下光电流响应曲线(150 mW, 1064 nm)

532 nm 激光光束辐照样品中间部位时, Ag_2S 纳米线簇中的电流 I 随时间 t 的变化曲线. 可以清楚看到, 相对于无激光照射(0 mW) 条件下的暗电流, 有激

光照射时通过 Ag_2S 纳米线的电流明显增大, 这是由于硫化银半导体能隙的典型值为 1.0 eV, 而 523 nm 激光的光子能量为 2.33 eV, 大于其能隙, 当有激光光子入射在 Ag_2S 纳米线上时, 价带电子吸收光子能量被激发成为导带电子, Ag_2S 纳米线中的载流子浓度迅速增加, 从而导致其电导率明显上升.

图 4 (b) 为 20V 偏压下, 功率为 150 mW 的 1064 nm 激光辐照 Ag_2S 纳米线样品中间部位时的电流响应曲线. 从图中不难看出光致电流(即纳米线的光电导)对激光照射也非常敏感, 有激光照射时的电流值约是无激光照射时暗电流值的 2 倍, 而且响应速度很快. 实验测得的采用 532 nm 和 1064 nm 激光照射时对应的响应时间均小于 50 ms.

5. 结 论

本文报道了通过气固反应法对宏观长 Ag 纳米线簇进行二次化学处理得到宏观长 Ag_2S 纳米线簇. 在 144—380 K 温度范围内测定了 Ag_2S 纳米线簇的伏安特性, 得到了 Ag_2S 纳米线典型的半导体温度-电导特性曲线, 即 Ag_2S 纳米线的电导率随温度上升而显著增大, 且二者呈非线性关系. 室温下, 进一步测试了 Ag_2S 纳米线在不同光子能量的激光辐照下的伏安特性, 实验数据表明 Ag_2S 纳米线对可见光和红外光均具有敏感的光电导效应, 是设计纳米温度传感器和纳米光电传感器的理想材料.

- [1] Zhao H, Wang Y S, Hou Y B, Xu Z, Xu X R 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 954 (in Chinese) [赵辉、王永生、侯延冰、徐征、徐叙璐 2000 物理学报 **49** 954]
- [2] Du P, Zhang X Q, Sun X B, Yao Z G, Wang Y S 2006 *Chin. Phys.* **15** 1370
- [3] Madelung O. 2004 *Semiconductors: Data Handbook* (3rd edition) (Berlin: Springer-Verlag) p459
- [4] Hodes G, Manassen J, Cahen D 1976 *Nature* **5559** 403
- [5] Kitova S, Eneva J, Panov A, Haefke H 1994 *J. Imaging Sci. Technol.* **38** 484
- [6] Bruhwiler D, Leiggenger C, Glaus S, Calzaferri G 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 3770
- [7] Kundu M, Terabe K, Hasegawa T, Aono M 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 103501
- [8] Du N, Zhang H, Sun H Z, Yang D R 2007 *Mater. Lett.* **61** 235
- [9] Wen X G, Wang S H, Xie Y T, Li X Y, Yang S H 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 10100
- [10] Niu X S, Liu S H, Xing R M, Wang X J, Zhang B F, Chen J J, Yang L 2007 *Mater. Lett.* **61** 5098
- [11] Peng X S, Meng G W, Zhang J, Wang X R, Zhao L X, Wang Y W, Zhang L D 2002 *Mater. Res. Bull.* **37** 1369
- [12] Jang K, Kim S Y, Park K H, Jang E, Jun S, Son S U 2007 *Chem. Commun.* **43** 4474
- [13] Gao F, Lu Q Y, Zhao D Y 2003 *Nano Lett.* **3** 85
- [14] Wang D S, Hao C H, Zheng W, Peng Q, Wang T H, Liao Z M, Yu D P, Li Y D 2008 *Adv. Mater.* **20** 2628
- [15] Cao Y, Liu W, Sun J L, Han Y P, Zhang J H, Liu S, Sun H S, Guo J H 2006 *Nanotechnology* **17** 2378
- [16] Zemek J, Jiricek P, Hucek S, Jablonski A, Lesiak B 2001 *Surf. Sci.* **473** 8
- [17] Cava R J, Reidinger F, Wuensch B J 1980 *J. Solid State Chem.* **31** 69
- [18] Cave R J, Mewhan D B 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 2046
- [19] Kashida S, Watanabe N, Hasegawa T, Iida H, Mori M, Savrasov S 2003 *Solid State Ionics* **158** 167

Fabrication, temperature-conductance and photoconductance characteristics of the macroscopic-long Ag_2S nanowire bundle*

Dong Zhan-Min¹⁾ Sun Hong-San²⁾ Xu Jia¹⁾ Li Yi¹⁾ Sun Jia-Lin^{1)†}

1) (*Department of Physics Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

2) (*School of Architecture Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 21 September 2010; revised manuscript received 26 October 2010)

Abstract

According to the macroscopic-long Ag nanowire bundle which is prepared by the solid-state ionics method, we fabricate a macroscopic-long Ag_2S nanowire bundle using a gas-solid reaction. Their morphologies and components are characterized by the SEM, TEM, EDS and XPS. Au paints as electrodes are coated on both ends of a cm-long Ag_2S nanowire bundle and then connected to an external circuit. The transport properties of the Ag_2S nanowire bundle are studied at different temperatures or under the light irradiation of different wavelengths. Without light irradiation, as temperature T increases from 144 K to 380 K, the dark conductance increases nonlinearly with T . At room temperature, the significant positive photoconductivity induced by the 532 nm or 1064 nm laser is observed. These results demonstrate that Ag_2S nanowire is a kind of ideal material for making the nanoscale temperature and photoelectric sensors.

Keywords: Ag_2S nanowire, temperature-conductance, photoconductance

PACS: 73.50.Pz, 73.63.-b, 73.63.Nm, 81.07.Gf

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10711120167).

† Corresponding author. E-mail: jlsun@tsinghua.edu.cn